

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **11-185836**(43)Date of publication of application : **09.07.1999**

(51)Int.Cl.

**H01M 14/00****H01L 31/04**(21)Application number : **09-363503**(71)Applicant : **FUJI PHOTO FILM CO LTD**(22)Date of filing : **16.12.1997**(72)Inventor : **SHIRATO KENTARO****YANAGIDA SHOZO****SHIRAI HIROYOSHI****HANABUSA KENJI****(54) PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND LIGHT REPRODUCING ELECTROCHEMICAL CELL****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enhance photoelectric conversion characteristics and durability by forming a gel electrolyte containing layer containing an electrolyte and a gelling agent having the specified molecular weight on a semiconductor fine particle containing layer absorbed with a coloring matter.

**SOLUTION:** A pigment sensitizing photoelectric conversion element is constituted with a gel electrolyte containing layer containing a semiconductor fine particle layer such as metal chalcogenide adsorbed with a coloring matter, an electrolyte, and a gelling agent, and facing electrodes on a conductive carrier. The electrolyte contains at least one selected from a metal iodide, metal bromide, viologen pigment, hydroquinone, and quinone, and its concentration is preferable 0.5-1.5 mole/litter. The concentration of the gelling agent in the gel electrolyte is preferable to be 0.2-500 g/l or less. By including the gelling agent having a molecular weight of 1000 or less in the gel electrolyte, short circuit current density increasing over aging is suppressed, and photoelectric conversion characteristics and durability are enhanced.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-185836

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 14/00

H 0 1 M 14/00

P

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 39 頁)

(21) 出願番号

特願平9-363503

(22) 出願日

平成9年(1997)12月16日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 白土 健太郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 柳田 祥三

兵庫県川西市鶯台2丁目10番13号

(72) 発明者 白井 汪芳

長野県小県郡丸子町長瀬2496

(72) 発明者 英 謙二

長野県上田市古里1918-16

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 光電変換素子および光再生型光電気化学電池

(57) 【要約】

【課題】 光電変換特性および耐久性に優れた色素増感光電変換素子および光再生型光電気化学電池を提供する。

【解決手段】 導電性支持体と、この導電性支持体上に塗設された色素を吸着した半導体微粒子含有層と、ゲル電解質含有層と、対向電極とを有する色素増感光電変換素子において、分子量1000以下のゲル化剤を含むゲル電解質含有層とし、この光電変換素子を用いた光再生型光電気化学電池とする。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体と、この導電性支持体上に塗設された色素を吸着した半導体微粒子含有層と、ゲル電解質含有層と、対向電極とを有する色素増感光電変換素子において、

前記ゲル電解質が、電解質および分子量1000以下のゲル化剤を含むことを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】 前記電解質が、金属ヨウ化物、4級アンモニウム化合物のヨウ素塩、4級イミダゾリウム化合物のヨウ素塩、4級ピリジニウム化合物のヨウ素塩、金属臭化物、4級アンモニウム化合物の臭素塩、イオウ化合物、ビオロゲン色素およびヒドロキノノーキノンから選ばれる少なくとも一種を含有する請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項3】 前記電解質濃度が0.05モル/リットル以上1.5モル/リットル以下である請求項1または2に記載の光電変換素子。

【請求項4】 前記電解質がヨウ素を含む請求項2または3に記載の光電変換素子。

【請求項5】 前記ゲル化剤のゲル電解質に占める濃度が0.2g/リットル以上500g/リットル以下である請求項1〜4のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項6】 前記ゲル電解質がニトリル化合物、カーボネート化合物、窒素を含む複素環化合物、エチレングリコールジアルキルエーテルから選ばれる有機溶媒の少なくとも一種以上を含有する請求項1〜5のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項7】 前記色素がルテニウム錯体色素またはポリメチン色素である請求項1〜6のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項8】 請求項1〜7のいずれかに記載の光電変換素子を用いる光再生型光電気化学電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光電変換素子に関し、詳しくは色素で増感された半導体微粒子を用いた光電変換素子および光再生型光電気化学電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】太陽光発電は単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファス太陽電池、テルル化カドミウムやセレン化インジウム銅等の化合物太陽電池が実用化もしくは主な研究開発の対象となっているが、普及させる上で製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイムが長い等の問題点を克服する必要がある。一方、大面積化や低価格化を指向した有機材料を用いた太陽電池もこれまでに多く提案されているが、変換効率が低く、耐久性も悪いという問題があった。

【0003】こうした状況の中で、Nature（第353巻、第737〜740頁、1991年）および米国特許4927721号等に、色素によって増感された半導体微粒子を用いた光電

2

変換素子（以後、色素増感光電変換素子と略す）、もしくはこれを作成するための材料および製造技術が開示された。提案された素子は、ルテニウム錯体によって分光増感された二酸化チタン多孔質薄膜を作用電極とする湿式太陽電池である。この方式は安価で高いエネルギー変換効率が得られる点で有望であるが、正孔輸送層に電解質溶液用いているため、長期にわたって使用すると電解液の枯渇により光電変換効率が著しく低下したり、素子として機能しなくなることが懸念されている。このような欠点を克服するため、国際特許93/20565号には固体電解質を用いた光電変換素子が、また、特開平7-288142号、Solid State Ionics., 89(1996)263頁および特開平9-27352号公報には、架橋ポリエチレンオキサイド系高分子固体電解質を用いて固体化した光電変換素子が記載されている。しかしながら、これらの固体電解質を用いた光電変換素子は検討の結果、光電変換特性、特に短絡電流密度が不十分なレベルにあることが判明した。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、光電変換特性および耐久性に優れた色素増感光電変換素子および光再生型光電気化学電池を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記の事項によって達成された。

(1) 導電性支持体と、この導電性支持体上に塗設された色素を吸着した半導体微粒子含有層と、ゲル電解質含有層と、対向電極とを有する色素増感光電変換素子において、前記ゲル電解質が、電解質および分子量1000以下のゲル化剤を含むことを特徴とする光電変換素子。

(2) 前記電解質が、金属ヨウ化物、4級アンモニウム化合物のヨウ素塩、4級イミダゾリウム化合物のヨウ素塩、4級ピリジニウム化合物のヨウ素塩、金属臭化物、4級アンモニウム化合物の臭素塩、イオウ化合物、ビオロゲン色素およびヒドロキノノーキノンから選ばれる少なくとも一種を含有する上記(1)に記載の光電変換素子。

(3) 前記電解質濃度が0.05モル/リットル以上1.5モル/リットル以下である上記(1)または

(2)に記載の光電変換素子。

(4) 前記電解質がヨウ素を含む上記(2)または(3)に記載の光電変換素子。

(5) 前記ゲル化剤のゲル電解質に占める濃度が0.2g/リットル以上500g/リットル以下である上記(1)〜(4)のいずれかに記載の光電変換素子。

(6) 前記ゲル電解質がニトリル化合物、カーボネート化合物、窒素を含む複素環化合物、エチレングリコールジアルキルエーテルから選ばれる有機溶媒の少なくとも一種以上を含有する上記(1)〜(5)のいずれかに記載の光電変換素子。

(7) 前記色素がルテニウム錯体色素またはポリメチ

ン色素である上記(1)～(6)のいずれかに記載の光電変換素子。

(8) 上記(1)～(7)のいずれかに記載の光電変換素子を用いる光再生型光電気化学電池。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の色素増感光電変換素子は導電性支持体を有し、導電性支持体上に塗設される色素の吸着した半導体微粒子を含有する半導体微粒子層(感光層)、電解質とゲル化剤とを含有するゲル電解質含有層、および対向電極から構成されることが好ましい。本発明のゲル電解質は分子量1000以下のゲル化剤を含んでいる。本発明におけるゲル化剤は有機溶媒中で500g/リットル以下の添加濃度において系全体を固化(ゲル化)する化合物と定義する。

【0007】このように、ゲル電解質含有層に対し、分子量1000以下のゲル化剤を含有させることによって、短絡電流密度が高く、かつ短絡電流密度の経時劣化がないなど、光電変換特性および耐久性に優れた光電変換素子が得られる。これに対し、ゲル電解質の代わりに電解質溶液を用いると経時劣化が著しくなり、架橋剤をゲル化剤とした架橋高分子ゲルをマトリクスとした電解質を用いると短絡電流密度が低下してしまう。導電性支持体は、金属のように支持体そのものに導電性があるものか、または表面に導電剤層を有するガラスもしくはプラスチックの支持体を使用することができる。後者の場合好ましい導電剤としては金属(例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等)、炭素、または導電性の金属酸化物(インジウム-スズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングしたもの等)が挙げられる。この中でもフッ素をドーピングした二酸化スズからなる導電層を、低コストのソーダ石灰フロートガラスでできた透明基板上に堆積した導電性ガラスが特に好ましい。上記導電剤層の厚さは、0.02～10 $\mu$ m程度であることが好ましい。

【0008】導電性支持体は表面抵抗が低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては100 $\Omega$ /cm<sup>2</sup>以下であり、さらに好ましくは40 $\Omega$ /cm<sup>2</sup>以下である。この下限には特に制限はないが、通常0.1 $\Omega$ /cm<sup>2</sup>程度である。導電性支持体は実質的に透明であることが好ましい。実質的に透明であるとは光の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であることが好ましく、70%以上が特に好ましい。透明導電性支持体としてはガラスもしくはプラスチックに導電性の金属酸化物を塗設したものが好ましい。このときの導電性の金属酸化物の塗布量はガラスもしくはプラスチックの支持体1m<sup>2</sup>当たり0.01～100gが好ましい。透明導電性支持体を用いる場合、光は支持体側から入射させることが好ましい。

【0009】感光層に用いられる半導体微粒子としては

金属のカルコゲニド(例えば酸化物、硫化物、セレン化物等)またはペロブスカイトの微粒子を使用することができる。金属のカルコゲニドとしては好ましくはチタン、スズ、亜鉛、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、もしくはタンタルの酸化物、硫化カドミウム、セレン化カドミウム等が挙げられる。ペロブスカイトとしては好ましくはチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム等が挙げられる。これらのうち酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化タングステンが特に好ましい。これらの半導体微粒子の粒径は、投影面積を円に換算したときの直径を用いた平均粒径で1次粒子として5～200nmであることが好ましく、特に8～100nmであることが好ましい。また、分散物中の半導体微粒子の平均粒径としては0.01～100 $\mu$ mであることが好ましい。

【0010】半導体微粒子を導電性支持体上に塗設する方法としては、半導体微粒子の分散液またはコロイド溶液を導電性支持体上に塗布する方法、半導体微粒子の前駆体を導電性支持体上に塗布し空気中の水分によって加水分解後縮合を進めることによって半導体微粒子膜を得る方法(ゾル-ゲル法)などが挙げられる。半導体微粒子の分散液を作成する方法としては前述のゾル-ゲル法その他、乳鉢ですり潰す方法、ミルを使って粉碎しながら分散する方法、あるいは半導体を合成する際に溶媒中で微粒子として析出させそのまま使用する方法等が挙げられる。分散媒としては水または各種の有機溶媒(例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、酢酸エチル等)が挙げられる。分散の際、必要に応じてポリマー、界面活性剤、酸、もしくはキレート剤などを分散助剤として用いてもよい。

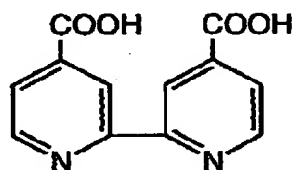
【0011】半導体微粒子は多くの色素を吸着することができるように表面積の大きいものが好ましい。このため半導体微粒子含有層を支持体上に塗設した状態での半導体微粒子の表面積は、投影面積に対して10倍以上であることが好ましく、さらに100倍以上であることが好ましい。この上限には特に制限はないが、通常1000倍程度である。一般に、半導体微粒子含有層の厚みが増大するほど単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため光の捕獲率が高くなるが、生成した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。したがって、半導体微粒子含有層には好ましい厚さが存在するが、典型的には0.1～100 $\mu$ mである。光再生型光電気化学電池として用いる場合は1～30 $\mu$ mであることが好ましく、3～20 $\mu$ mであることがより好ましい。半導体微粒子は支持体に塗布した後に粒子同士を電子的にコンタクトさせ、塗膜強度の向上や基板との密着性を向上させるために焼成することが好ましい。好ましい焼成温度の範囲は40℃以上700℃未満であり、よ

5

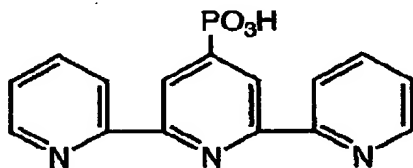
り好ましくは40℃以上650℃以下である。また焼成時間は10分～10時間程度である。

【0012】また、焼成後、半導体粒子の表面積を増大させたり、半導体粒子近傍の純度を高め色素から半導体粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキや三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。なお、半導体微粒子の支持体1㎡当たりの塗布量は0.5～500g、さらには2～100gが好ましい。本発明に使用する色素はルテニウム錯体色素および/またはポリメチン色素が好ましい。こうした色素は半導体微粒子の表面に対する適当な結合基(interlocking group)を有していることが好ましい。好ましい結合基としては、COOH基、シアノ基、PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>基、または、オキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレートおよびα-ケトエノレートのようなπ伝導性を有するキレート化基が挙げら\*

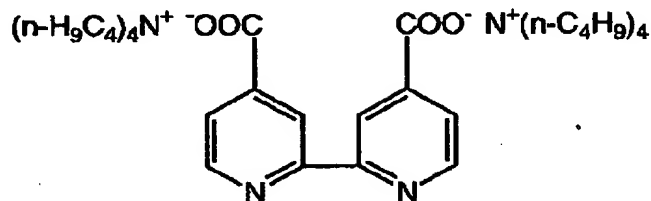
L-1



L-3



L-5



6

\*れる。この中でもCOOH基、PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよく、また分子内塩を形成していてもよい。

【0013】本発明に使用する色素がルテニウム錯体色素である場合、下記一般式(1)で表される色素が好ましい。

一般式(1)

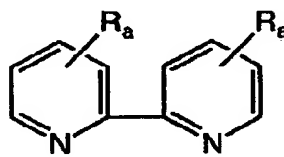
$(X_a)_{n_a} Ru(L_1)(L_{1a})$

$n_a$ は1または2であり、好ましくは2である。Ruはルテニウムを表す。 $X_a$ はCl、SCN、H<sub>2</sub>O、Br、I、CN、-NCO、およびSeCNから選択される配位子である。 $L_1$ および $L_{1a}$ は各々以下のL-1～L-9から選択される有機配位子である。

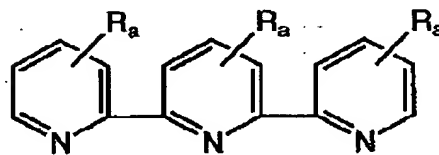
【0014】

【化1】

L-2



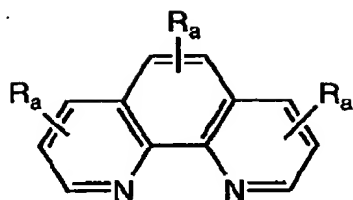
L-4



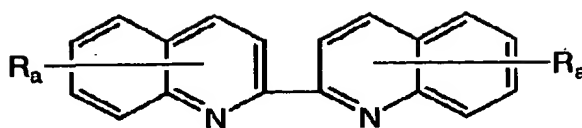
【0015】

※40※【化2】

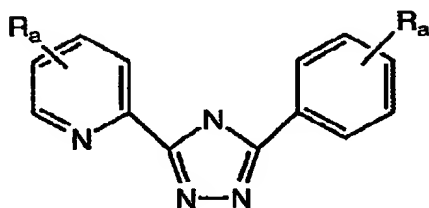
L-6



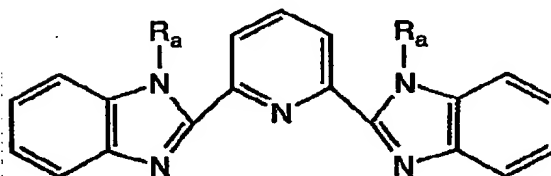
L-7



L-8



L-9



【0016】ここで、 $R_a$ は水素原子、ハロゲン原子、または炭素原子数1～12個で置換もしくは無置換のアルキル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表す。本発明に用いられるルテニウム錯体色素としては、例えば、米国特許4927721号、同4684537号、同5084365号、同5350644号、同5463057号、同5525440号の各明細書お

\* よび特開平7-249790号公報に記載の錯体色素が挙げられる。以下に本発明に使用するルテニウム錯体色素の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0017】

【表1】

No.	$X_a$	$n_a$	$L_1$	$L_{1a}$
R-1	SCN	2	L-1	L-1
R-2	CN	2	L-1	L-1
R-3	Cl	2	L-1	L-1
R-4	Br	2	L-1	L-1
R-5	I	2	L-1	L-1
R-6	SCN	2	L-1	L-5
R-7	SCN	1	L-1	L-3
R-8	Cl	1	L-1	L-4
R-9	I	2	L-1	L-6
R-10	SCN	2	L-1	L-7
R-11	CN	2	L-1	L-8
R-12	Cl	1	L-1	L-9

(但し、 $R_a$ はすべて水素原子である。)

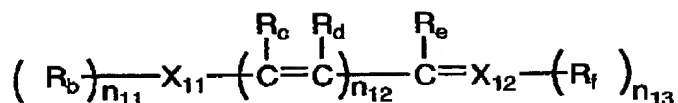
【0018】本発明に使用する色素がポリメチン色素である場合、下記一般式(2)または一般式(3)で表される色素が好ましい。

※【0019】

【化3】

※

## 一般式(2)

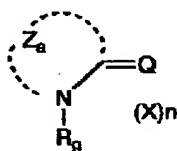


【0020】式中、RbおよびRfは各々水素原子、アルキル基、アリール基、または複素環残基を表し、Rc～Reは各々水素原子または置換基を表す。Rb～Rfは互いに結合して環を形成してもよい。X11およびX12は各々窒素、酸素、硫黄、セレン、テルルを表す。n11およびn13は各々0～2の整数を表し、n12は1～6の整数を表す。一般式(2)で表される化合物は分子全体の電荷に応じて対イオンを有してもよい。

【0021】

【化4】

## 一般式(3)



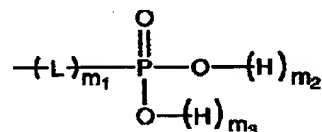
【0022】式中、Zaは含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表す。Rgはアルキル基またはアリール基である。Qは一般式(3)で表される化合物がメチン色素を形成するのに必要なメチン基またはポリメチン基を表す。ただしZa、RgおよびQは一般式(3)で表される化合物が少なくとも一つの一般式(4)で示される置換基を有することを可能にする基を表す。Xは電荷均衡\*

\*対イオンを表し、nは分子の電荷を中和するのに必要な0以上10以下の数を表す。

【0023】

【化5】

## 一般式(4)



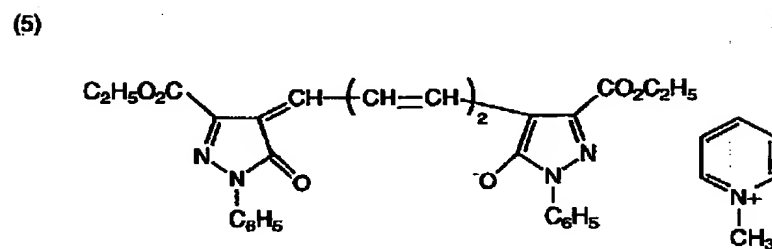
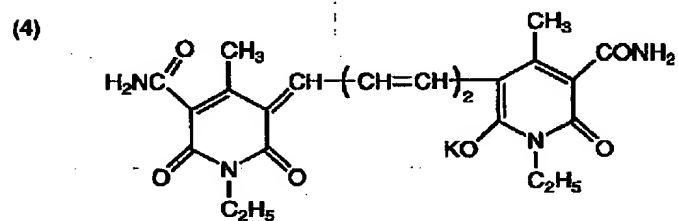
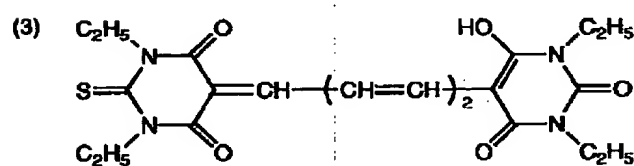
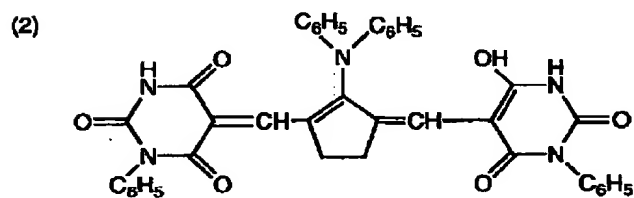
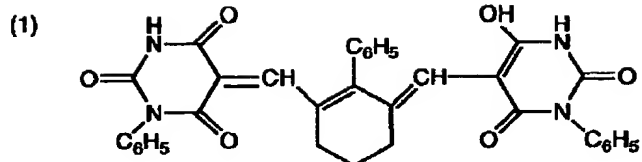
【0024】式中、Lは酸素原子、硫黄原子またはイミノ基を示し、m1は0または1である。m2およびm3は各々0または1であり、m2および/またはm3が0である場合一般式(4)で示される置換基は負電荷を帯びる。以上のようなポリメチン色素の具体例はM.Okawara, T.Kitao, T.Hirasima, M.Matuoka著Organic Colorants (Elsevier)等に詳しく記載されている。以下に一般式(2)および(3)で表されるポリメチン色素の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0025】

【化6】

11

12

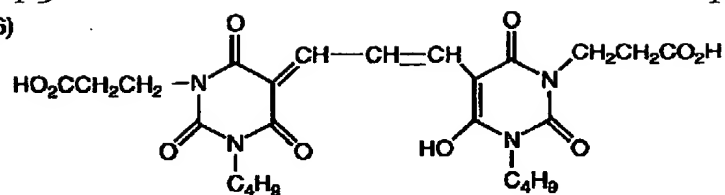




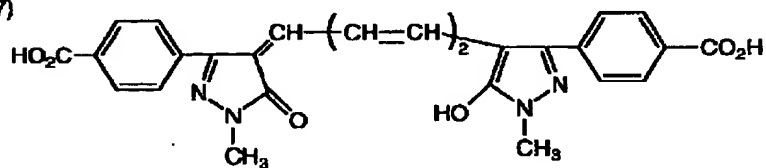
13

14

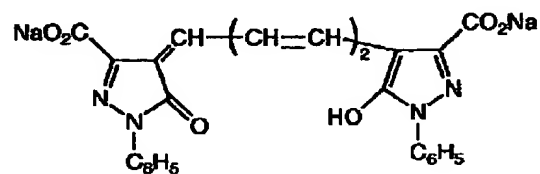
(6)



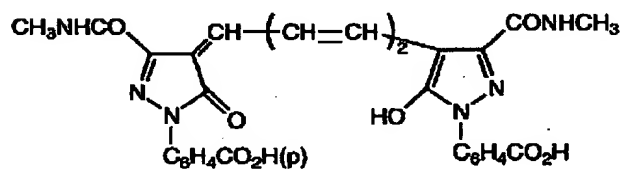
(7)



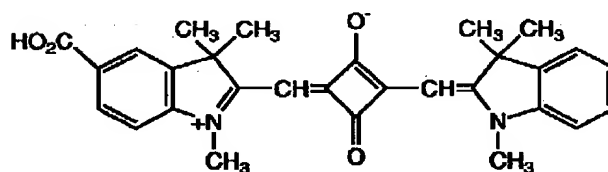
(8)



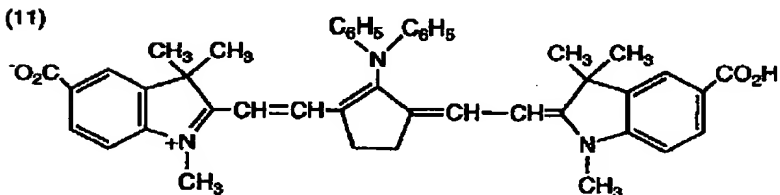
(9)

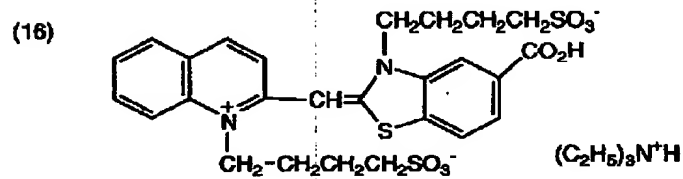
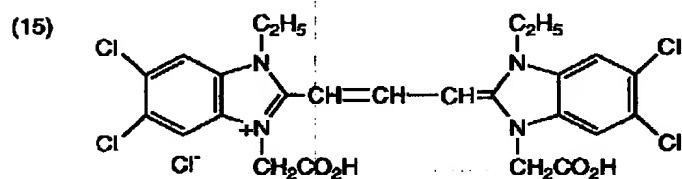
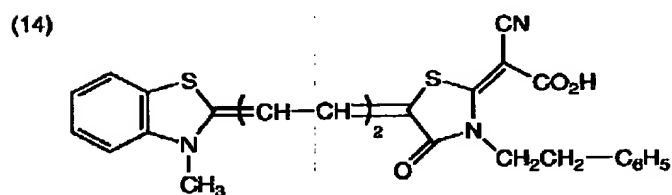
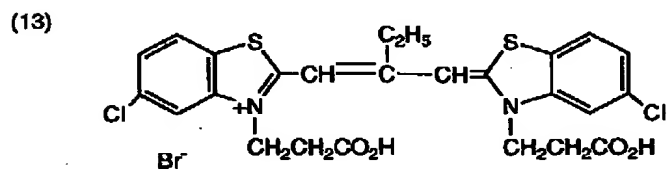
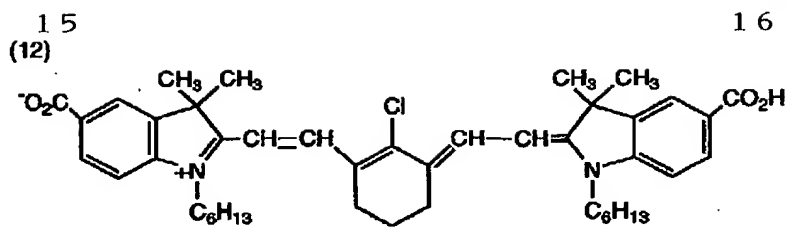


(10)



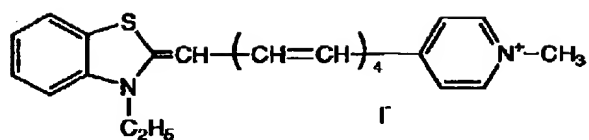
(11)



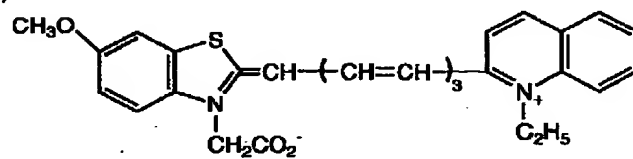


【0028】

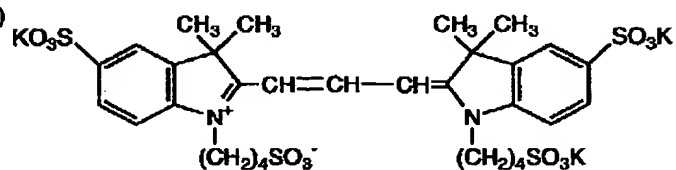
\* 30 \* 【化9】

17  
(17)

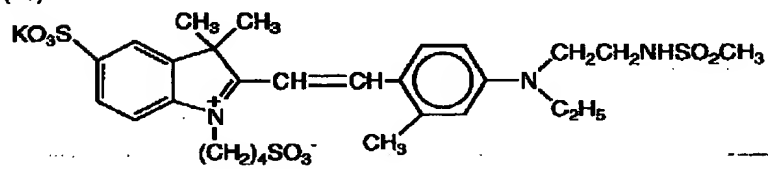
(18)



(19)

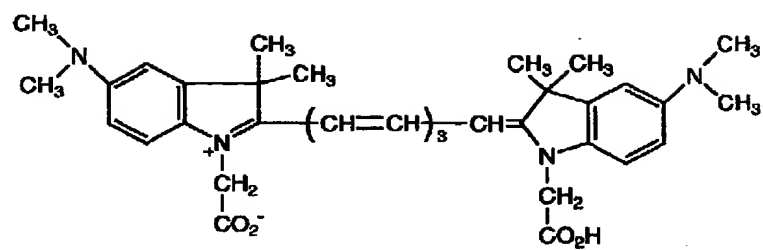


(20)



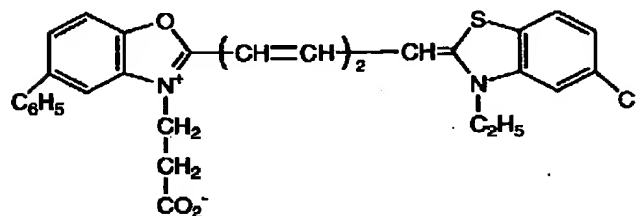
【0029】

\* \* 【化10】

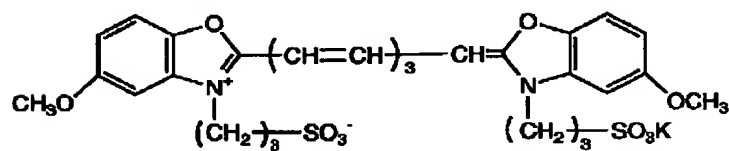
19  
(21)

20

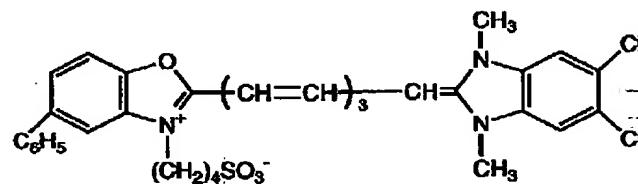
(22)



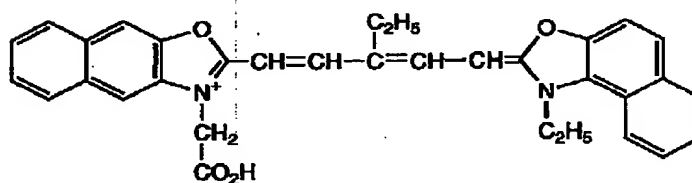
(23)



(24)



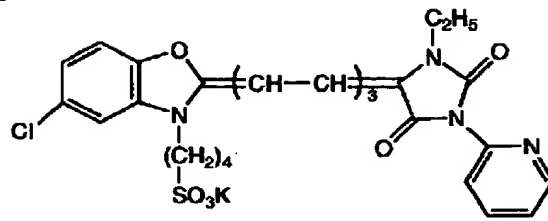
(25)



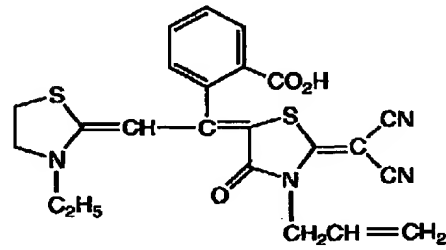
21

22

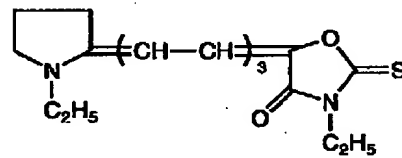
(26)



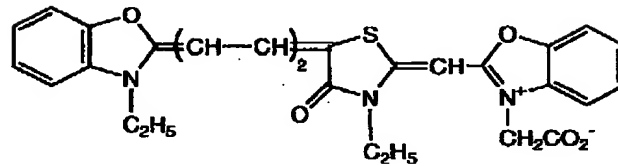
(27)



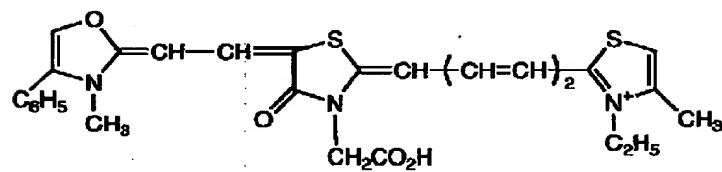
(28)



(29)



(30)

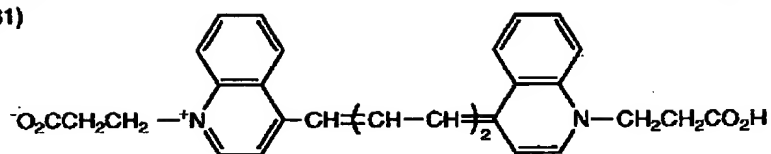


【0031】

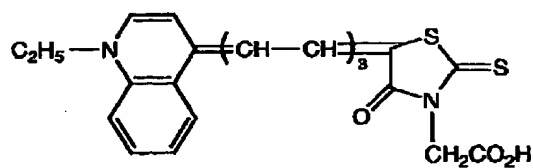
\* \* 【化12】

23  
(31)

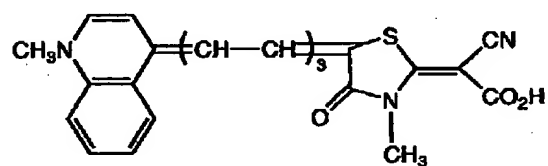
24



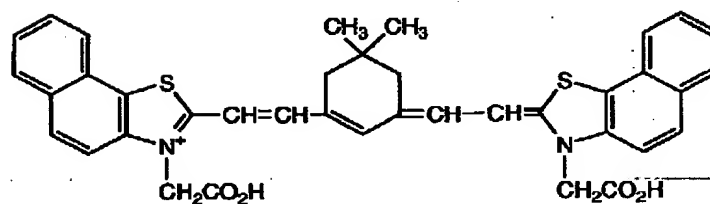
(32)



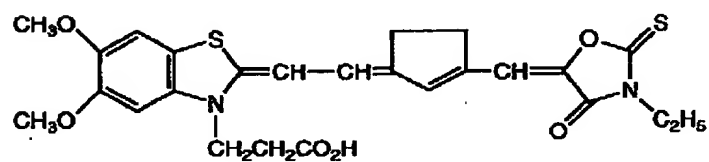
(33)



(34)



(35)

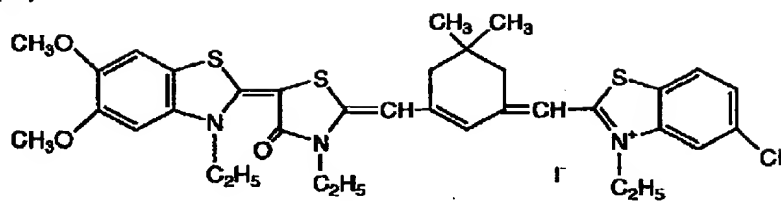


【0032】

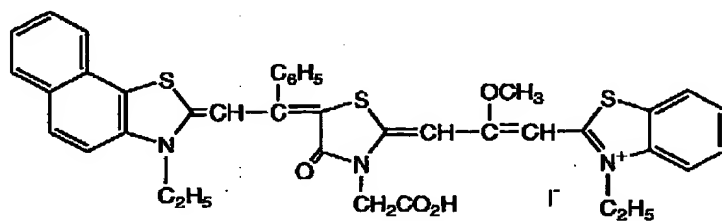
\* \* 【化13】

25  
(36)

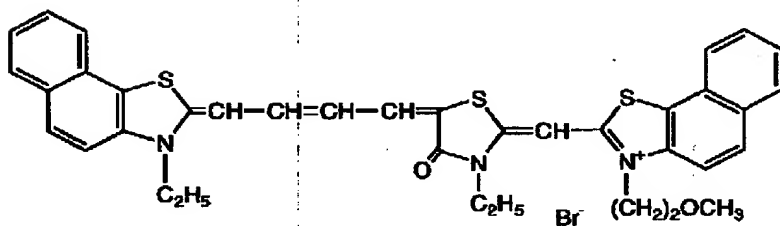
26



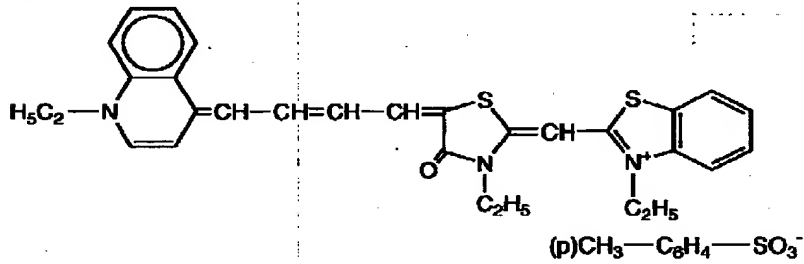
(37)



(38)



(39)

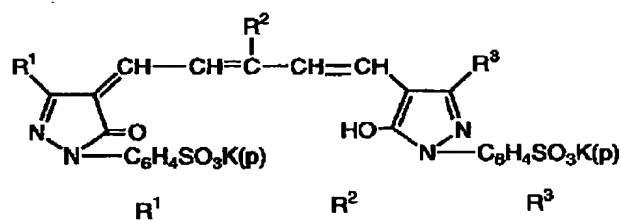
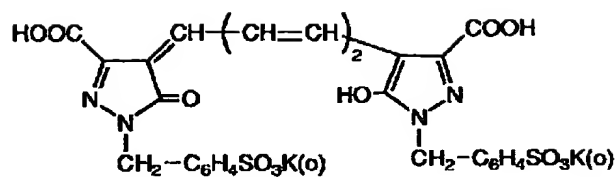


【0033】

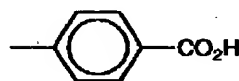
\* \* 【化14】

27  
(40)

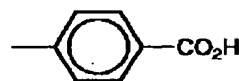
28



(41)

R<sup>2</sup>

H

R<sup>3</sup>

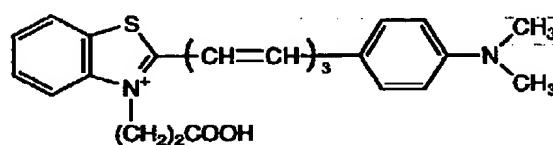
(42)



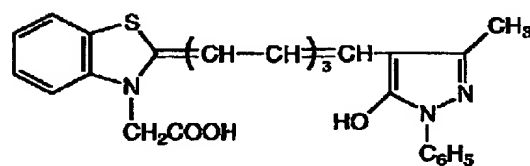
【0034】

\* \* 【化15】

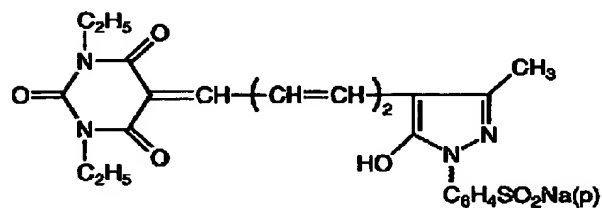
(43)



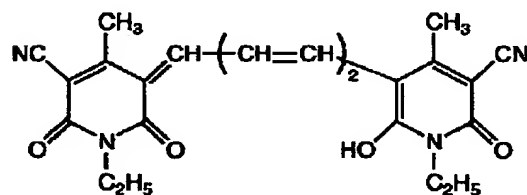
(44)



(45)



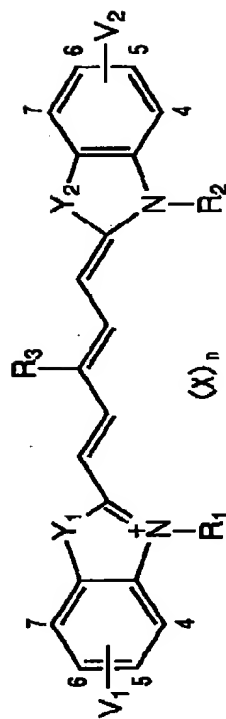
(46)



【0035】

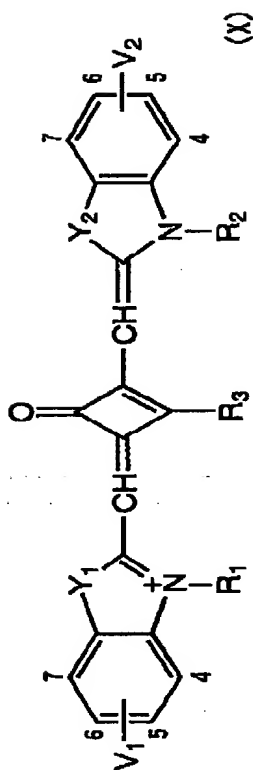
\* \* 【化16】





化合物	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	X	n
(47)	S	S	5-COOH	5,6-di-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	1
(48)	S	S	5-COOH	5-COO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	-
(49)	O	O	6-COOH	6-COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	Cl <sup>-</sup>	1
(50)	O	S	5-COOH	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	1
(51)	NCH <sub>3</sub>	NCH <sub>3</sub>	5-COOH	5-COOH	-CH <sub>2</sub> COOH	-CH <sub>2</sub> COOH	H	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1
(52)	NCH <sub>3</sub>	S	5-COOH	6-COOH	-CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	H	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1
(53)	Se	Se	5-COOH	6-COOH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1
(54)	Te	Te	5-COOH	5-COOH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1
(55)	-CH=CH-	-CH=CH-	7-COOH	5-COOH	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1
(56)	-CH=CH-	S	4-COOH	6-COOH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1

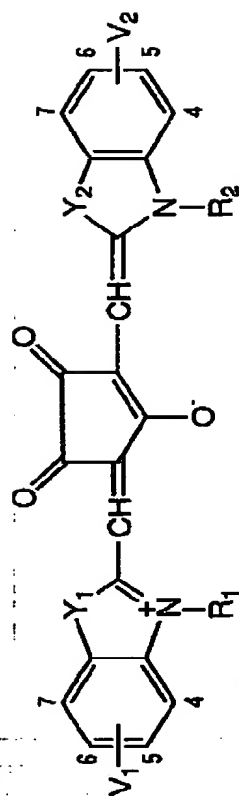
【0037】  
【化18】



化合物	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	X
(57)	S	S	5-COOH	5-COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O <sup>-</sup>	-
(58)	-CH=CH-	-CH=CH-	H	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	-COOH	O <sup>-</sup>	-
(59)	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	5-COOH	5-COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O <sup>-</sup>	-
(60)	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	4,5-へん	4,5-へん	-COOH	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	O <sup>-</sup>	-
(61)	S	S	6,7-へん	6,7-へん	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	-COOH	O <sup>-</sup>	-
(62)	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	4,5-へん	4,5-へん	-COOH	-COOH	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	I <sup>-</sup>
(63)	S	S	6,7-へん	6,7-へん	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	-COOH	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	I <sup>-</sup>

【0038】

【化19】

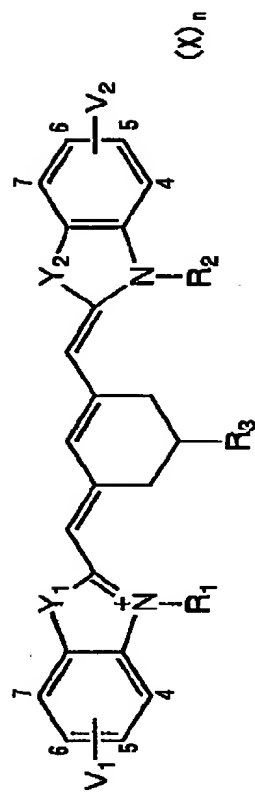


化合物	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
(64)	S	S	5-COOH	5-COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
(65)	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	5-COOH	5-COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
(66)	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	4,5- $\wedge$ ' $\wedge$ '	4,5- $\wedge$ ' $\wedge$ '	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PO(OH) <sub>2</sub>

10

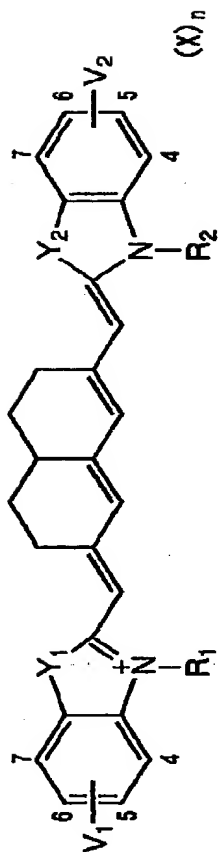
20

30

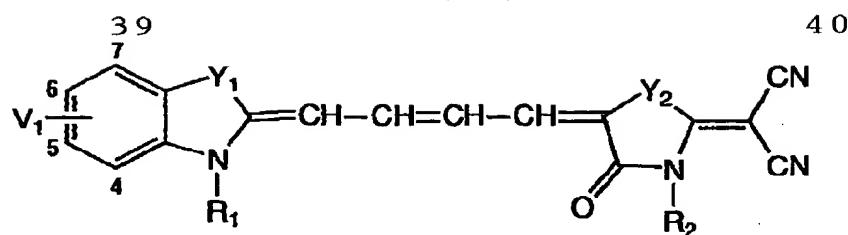



化合物	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	X	n
(67)	S	S	5-COOH	5-COOH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	1
(68)	S	S	6-COOH	6-COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	Cl <sup>-</sup>	1
(69)	O	S	5-COOH	5-COOH	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-
(70)	O	O	6-COOH	6-COOH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	1
(71)	NCH <sub>3</sub>	NCH <sub>3</sub>	5-COOH	5-COOH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	Cl <sup>-</sup>	1

\* \* 【化20】



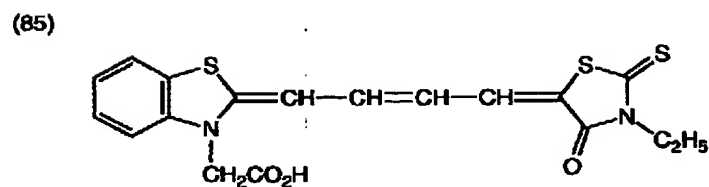
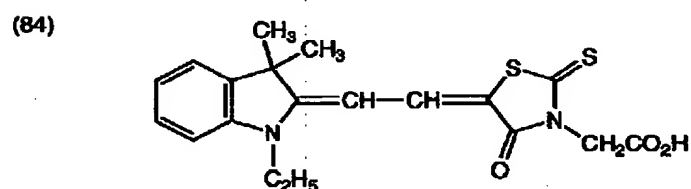
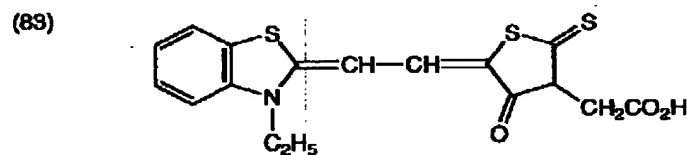
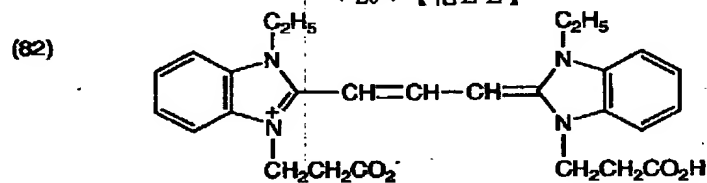
化合物	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	n
(72)	S	S	5-COOH	5-COOH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	1
(73)	S	S	5-COO <sup>-</sup>	5-COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-
(74)	S	S	5-COO <sup>-</sup>	5-COO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup>	1
(75)	O	O	5-COO <sup>-</sup>	5-COO <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	K <sup>+</sup>	1
(76)	-CH=CH-	-CH=CH-	5-COOH	5-COOH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	1



化合物	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	V <sub>1</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
(77)	S	S	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H
(78)	S	S	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H
(79)	O	S	5-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H
(80)	O	O	6-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	 -CO <sub>2</sub> H
(81)	NCH <sub>3</sub>	NCH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub> COO	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H

【0041】

\* 20 \* 【化22】

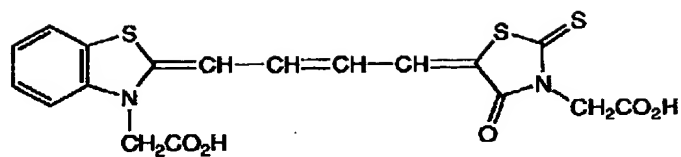


【0042】

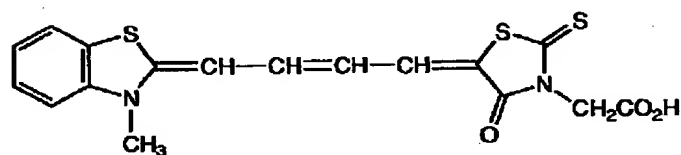
\* \* 【化23】

41  
(86)

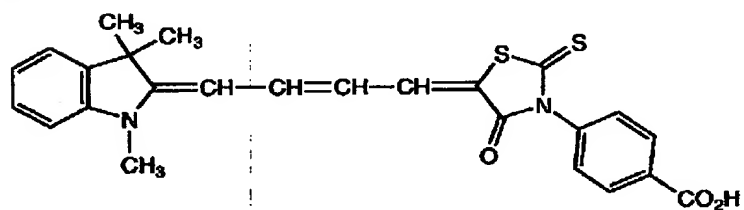
42



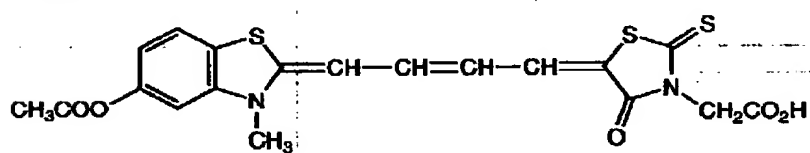
(87)



(88)



(89)

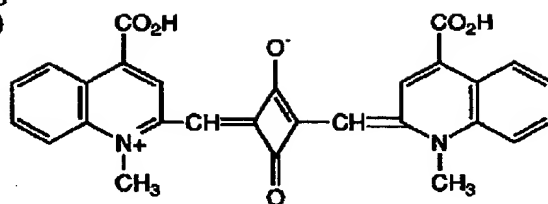


【0043】

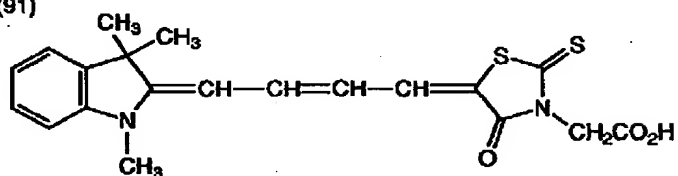
\* \* 【化24】

43  
(80)

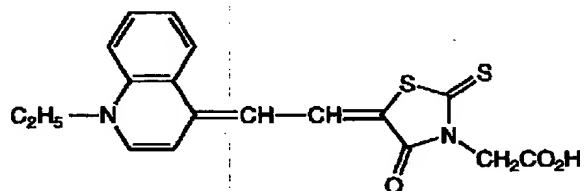
44



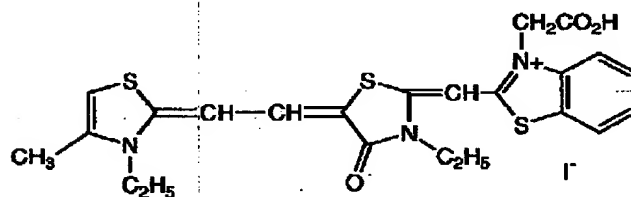
(91)



(92)



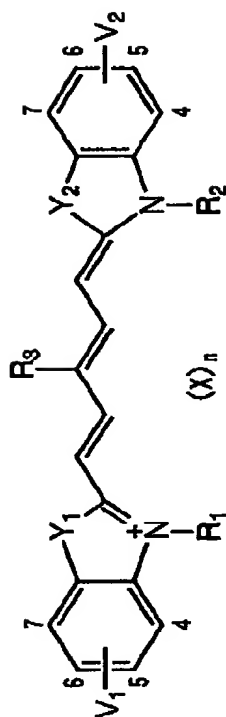
(93)



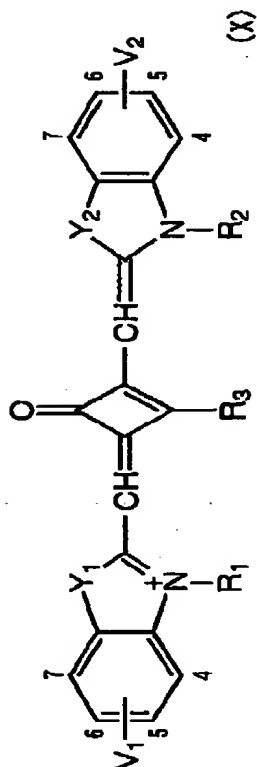
【0044】

\* \* 【化25】





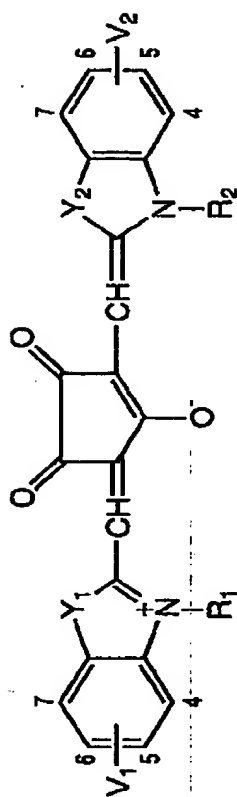
化合物	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	X	n
(94)	S	S	5-PO(OH) <sub>2</sub>	5,6-di-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	1
(95)	S	S	5-PO(OH) <sub>2</sub>	5-PO(OH) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	-
(96)	O	O	6-PO(OH) <sub>2</sub>	6-PO(OH) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	Cl <sup>-</sup>	1
(97)	O	S	5-NHPO(OH) <sub>2</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	1
(98)	NCH <sub>3</sub>	NCH <sub>3</sub>	5-PO(OH) <sub>2</sub>	5-PO(OH) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> COOH	-CH <sub>2</sub> COOH	H	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1
(99)	NCH <sub>3</sub>	S	5-PO(OH) <sub>2</sub>	6-PO(OH) <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>3</sub>	H	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1
(100)	Se	Se	5-PO(OH) <sub>2</sub>	6-PO(OH) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1
(101)	Te	Te	5-PO(OH) <sub>2</sub>	5-PO(OH) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1
(102)	-CH=CH-	-CH=CH-	7-PO(OH) <sub>2</sub>	5-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1
(103)	-CH=CH-	S	4-PO(OH) <sub>2</sub>	6-PO(OH) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1



化合物	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	X
(104)	S	S	5-PO(OH) <sub>2</sub>	5-PO(OH) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O <sup>-</sup>	-
(105)	-CH=CH-	-CH=CH-	H	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	O <sup>-</sup>	-
(106)	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	5-PO(OH) <sub>2</sub>	5-PO(OH) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	O <sup>-</sup>	-
(107)	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	4,5- $\wedge$ '	4,5- $\wedge$ '	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	O <sup>-</sup>	-
(108)	S	S	6,7- $\wedge$ '	6,7- $\wedge$ '	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	O <sup>-</sup>	-
(109)	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	4,5- $\wedge$ '	4,5- $\wedge$ '	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	I <sup>-</sup>
(110)	S	S	6,7- $\wedge$ '	6,7- $\wedge$ '	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	I <sup>-</sup>

【0047】

49

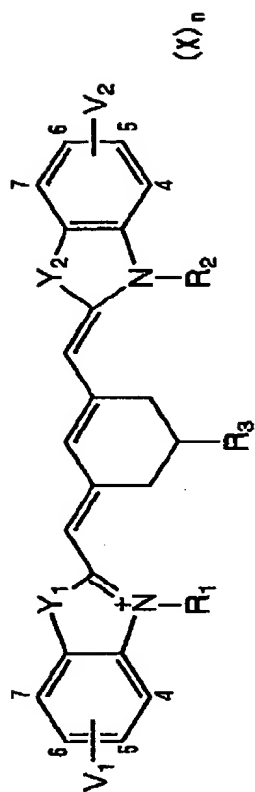


(26)

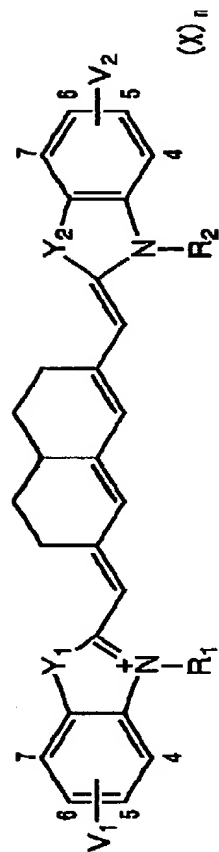
化合物	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
(111)	S	S	5-PO(OH) <sub>2</sub>	5-PO(OH) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
(112)	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	5-PO(OH) <sub>2</sub>	5-PO(OH) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
(113)	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	4,5- $\searrow$ $\swarrow$ '	4,5- $\searrow$ $\swarrow$ '	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PO(OH) <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> PO(OH) <sub>2</sub>

\* \* 【化28】

特開平11-185836  
50



化合物	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	X	n
(114)	S	S	5-PO(OH) <sub>2</sub>	5-PO(OH) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	1
(115)	S	S	6-OPO(OH) <sub>2</sub>	6-OPO(OH) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	Cl <sup>-</sup>	1
(116)	O	S	5-PO(OH) <sub>2</sub>	5-PO(OH) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-
(117)	O	O	6-OPO(OH) <sub>2</sub>	6-OPO(OH) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	1
(118)	NCH <sub>3</sub>	NCH <sub>3</sub>	5-PO(OH) <sub>2</sub>	5-PO(OH) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	H	Cl <sup>-</sup>	1



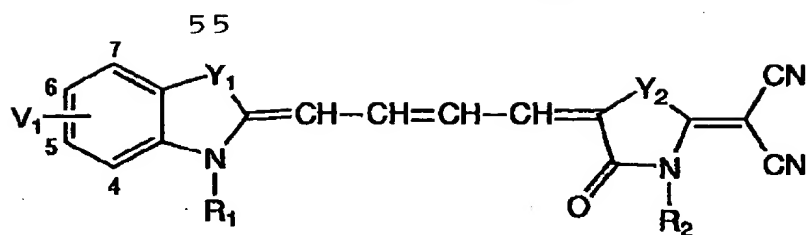
53



(28)

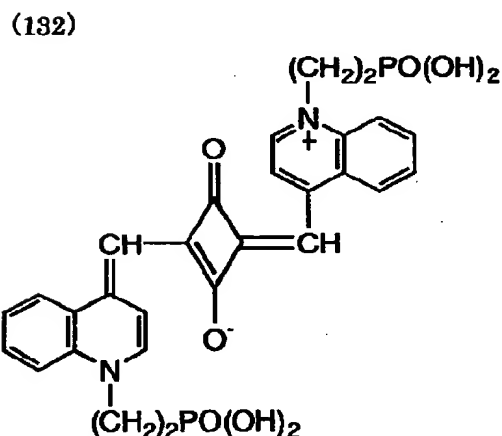
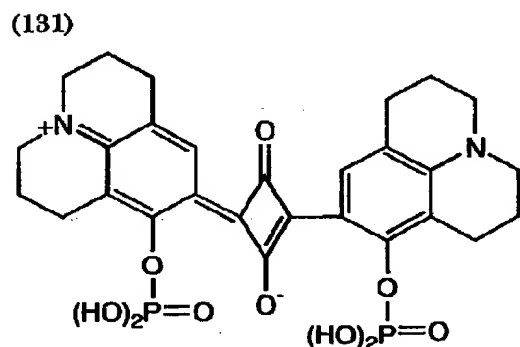
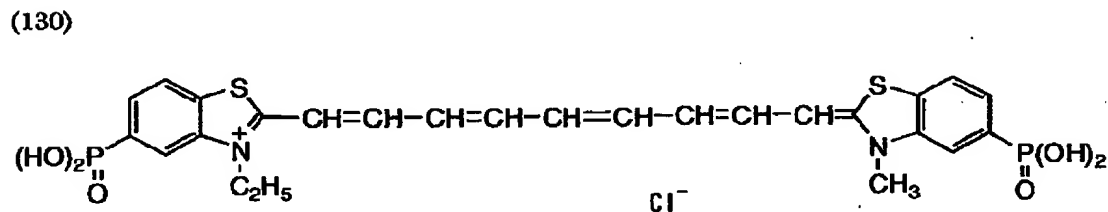
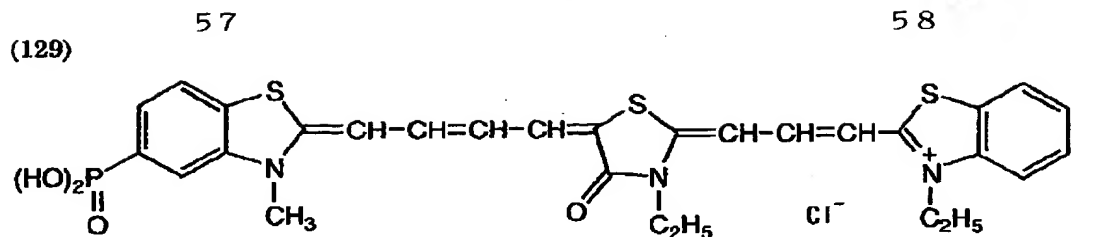
特開平11-185836

54

化合物	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	n
(119)	S	S	5-PO(OH) <sub>2</sub>	5-PO(OH) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	1
(120)	S	S	5-PO-O <sup>-</sup>   OH	5-PO(OH) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-
(121)	S	S	5-PO-O <sup>-</sup>   OH	5-PO-O <sup>-</sup>   OH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup>	1
(122)	O	O	5-PO-O <sup>-</sup>   OH	5-PO-O <sup>-</sup>   OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	K <sup>+</sup>	1
(123)	-CH=CH-	-CH=CH-	5-PO(OH) <sub>2</sub>	5-PO(OH) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	I <sup>-</sup>	1



化合物	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	V <sub>1</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
(124)	S	S	5-PO(OH) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
(125)	S	S	5-PO(OH) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> - 
(126)	O	S	5-PO(OH) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>2</sub> - 
(127)	O	O	6-PO(OH) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
(128)	NCH <sub>3</sub>	NCH <sub>3</sub>	5-PO(OH) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>



【0051】一般式(2)および一般式(3)で表される化合物は、エフ・エム・ハーマー(F.M.Harmer)著「複素サイクリック・コンパウンズ-シアニンダイズ・アンド・リレイティド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社・ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D.M.Sturmer)著「複素サイクリック・コンパウンズ-スペシャル・トピックス・イン・複素サイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special Topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515項、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社・ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッド・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ(Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」2nd.Ed.vol.IV,partB,1977刊、第15章、第369から422項、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク(Elsevier Science Publishing Company Inc.)社刊、ニューヨーク、英国特許第1,077,611号などに記載の方法に基づい

＊1 topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515項、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社・ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「ロッド・ケミストリー・オブ・カーボン・コンパウンズ(Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」2nd.Ed.vol.IV,partB,1977刊、第15章、第369から422項、エルセビア・サイエンス・パブリック・カンパニー・インク(Elsevier Science Publishing Company Inc.)社刊、ニューヨーク、英国特許第1,077,611号などに記載の方法に基づい

て合成することができる。

【0052】半導体微粒子に色素を吸着させるには色素溶液中によく乾燥した半導体微粒子を数時間浸漬する方法が一般的である。色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249790号に記載されているように加熱還流して行ってもよい。色素の吸着は半導体微粒子の塗布前に行っても塗布後に行ってもよい。また、半導体微粒子と色素を同時に塗布して吸着させても良い。未吸着の色素は洗浄によって除去することが望ましい。塗布膜を焼成する場合の色素吸着は焼成後に行うことが好ましい。焼成後、塗布膜表面に水が吸着する前にすばやく色素を吸着させるのが特に好ましい。吸着する色素は1種類でもよいし、数種混合して用いてもよい。用途が光再生型光電気化学電池である場合、光電変換の波長域をできるだけ広くするように混合する色素が選ぶことができる。

【0053】色素の使用量は、全体で、支持体1 $\text{m}^2$ 当たり0.01~100 $\mu\text{mol}$ が好ましい。また、色素の半導体微粒子に対する吸着量は半導体微粒子1gに対して0.01~1 $\mu\text{mol}$ が好ましい。このような色素量とすることによって、半導体における増感効果が十分に得られる。これに対し、色素量が少ないと増感効果が不十分となり、色素量が多すぎると、半導体に付着していない色素が浮遊し増感効果を低減させる原因となる。

【0054】また、会合など色素同士の相互作用を低減する目的で無色の化合物を共吸着させてもよい。共吸着させる疎水性化合物としてはカルボキシル基を有するステロイド化合物（例えばコール酸）等が挙げられる。色素を吸着した後にアミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてはピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン等

が挙げられる。これらが液体の場合はそのまま用いてもよいし有機溶媒に溶解して用いてもよい。

【0055】次に本発明に使用するゲル化剤について説明する。一般にゲルとはコロイド粒子または高分子溶質が相互作用のために独立した運動性を失って、集合して構造を持ち、固化した状態を言うが、本発明のゲル化剤は分子量1000以下（通常100以上）であり、500g/リットル以下（通常0.1g/リットル以上）の添加濃度で有機溶媒を固化（ゲル化）するものであればいかなる化合物をも使用することができる。本発明のゲル化剤は溶液中で水素結合や、静電相互作用、配位結合、ファンデルワールス力、 $\pi$ - $\pi$ 電子相互作用などの共有結合ではない二次的な相互作用を駆動力として自己会合しゲル構造を形成するものを使用することができる。このような化合物は決して多くはないが、ジベンジリデン-D-ソルビトール、コレステロール誘導体、アミノ酸誘導体、trans-(1R,2R)-1,2-シクロヘキサンジアミンのアルキルアミド誘導体、アルキル尿素誘導体、N-オクチル-D-グルコンアミドベンゾエート、双頭型アミノ酸誘導体などが知られている。これらの化合物については例えば、J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., 46, 779 (1943), J. Am. Chem. Soc., 111, 5542 (1989), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 1949 (1996), Chem. Lett., 1996, 885, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1997, 545を参考にすることができる。以下に本発明に好ましく使用できるゲル化剤を列挙するが、本発明はこれらに限定されるものでない。

【0056】

【化32】

10

20

30



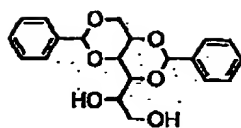
(32)

特開平11-185836

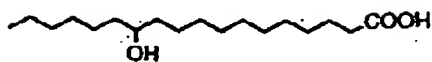
62

61

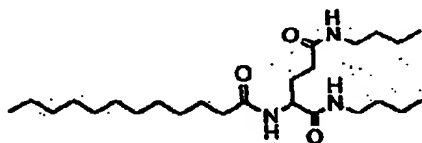
O-1



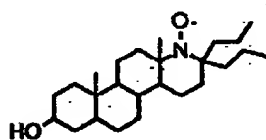
O-2



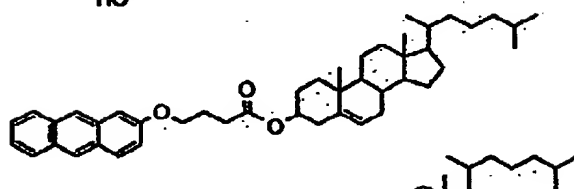
O-3



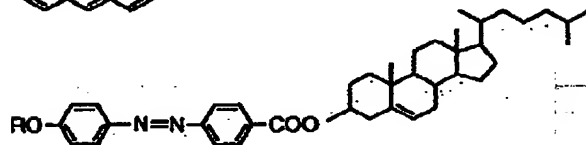
O-4



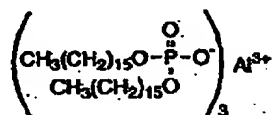
O-5



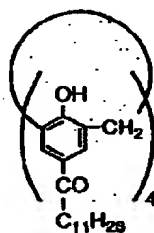
O-6



O-7



O-8

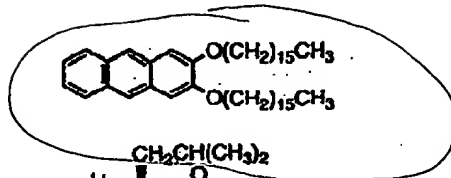


【0057】

\* \* 【化33】

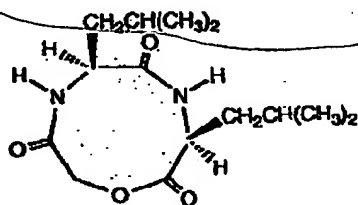
(33)

特開平11-185836

63  
O-9

64

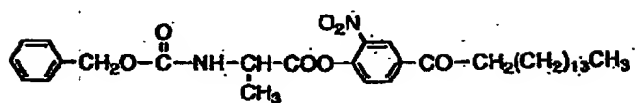
O-10



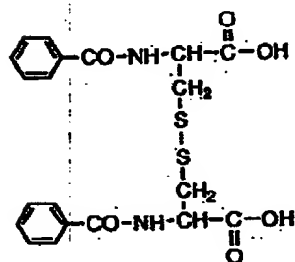
O-11



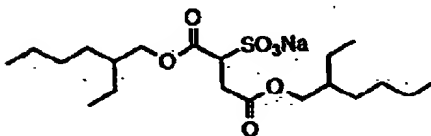
O-12



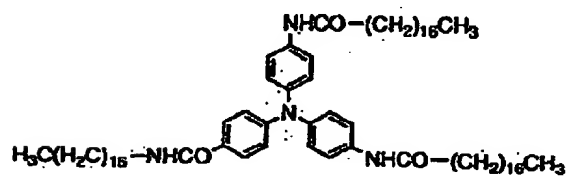
O-13



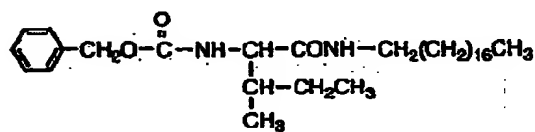
O-14



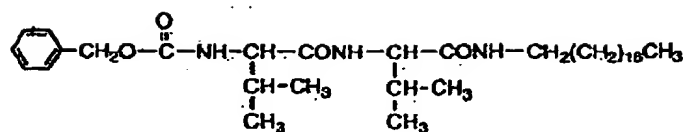
O-15



O-16

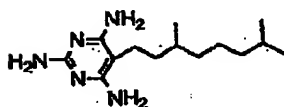


O-17 65

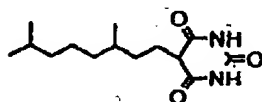


66

O-18



O-19



O-20

Cyclo(L-Val-L-Glu)

 $\text{R}^1 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$   
 $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 

OR

O-21

Cyclo(L-Leu-L-Glu)

 $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$   
 $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 

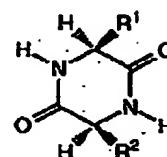
OR

O-22

Cyclo(L-Asp-L-Phe)

 $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$   
 $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$ 

OR



O-23

 $\text{R} = \text{CHMe}_2, n = 5.0, m = 18$ 

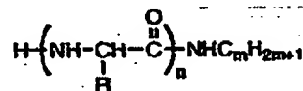
O-24

 $\text{R} = \text{CHMeEt}, n = 5.0, m = 18$ 

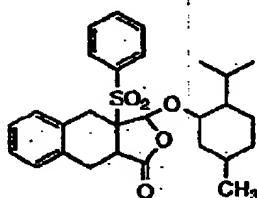
O-25

 $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}, n = 5.1, m = 12$ 

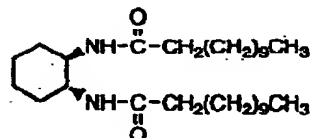
O-26

 $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}, n = 4.2, m = 12$ 

O-27



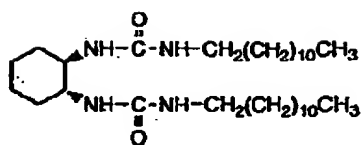
O-28



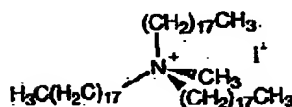
67

68

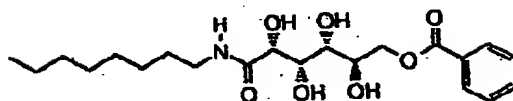
O-29



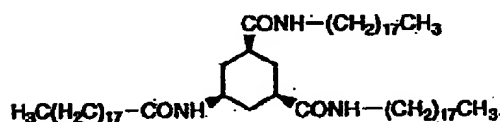
O-30



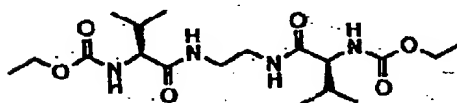
O-31



O-32



O-33



【0060】本発明のゲル化剤のゲル電解質に占める濃度は0.2g/リットル以上500g/リットル以下であることが好ましく、さらに好ましい濃度は0.5g/リットル以上300g/リットル以下である。このような濃度とすることによって本発明の効果が向上する。これに対し、ゲル化剤の濃度が小さくなるとゲル化進行が十分でなく、光電変換素子の性能の安定性が低下し、反対に大きくなると逆に光電変換素子の初期性能、特に光電流密度の低下がみられる。

【0061】次に本発明のゲル電解質を構成するゲル化剤以外の成分、すなわち電解質、溶媒について説明する。本発明の電解質はLiI、NaI、KI、CsI、CaI<sub>2</sub>などの金属ヨウ化物、4級イミダゾリウム化合物のヨウ素塩、4級ピリジニウム化合物のヨウ素塩、テトラアルキルアンモニウム化合物のヨウ素塩、Br<sub>2</sub>とLiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr<sub>2</sub>などの金属臭化物、あるいはBr<sub>2</sub>とテトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイドなど4級アンモニウム化合物の臭素塩、フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ピオロゲン色素、ヒドロキノノーキノンなどを用いることができる。この中でも本発明の電解質は、LiI、NaI、KI、CsI、CaI<sub>2</sub>などの金属ヨウ化物、4級イミダゾリウム化合物のヨウ素塩、4級ピリジニウム化合物の\*

\*ヨウ素塩、テトラアルキルアンモニウム化合物のヨウ素塩が特に好ましい。好ましい電解質濃度は0.05モル/リットル以上1.5モル/リットル以下である。特に0.1モル/リットル以上0.8モル/リットル以下が好ましい。また、本発明の電解質にヨウ素を添加して酸化還元対を予め生成させておくこともできるが、その場合の好ましい添加濃度は0.01モル/リットル以上0.2モル/リットル以下である。このような濃度とすることによって本発明の効果が向上する。これに対し、電解質濃度が小さくなると、電子のキャリアとしての機能が十分でなくなり、反対に電解質濃度が大きくなると、効果の向上がさほどでないばかりか、粘度の上昇にともなう光電流密度の低下につながる。

【0062】本発明のゲル電解質に使用する溶媒は、粘度が低くイオン易動度を向上したり、または誘電率が高く有効キャリア濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノンなどの複素環化合物、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテルなどの鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピ

レングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物、ジメチルスルフォキシド、スルフォランなど非プロトン極性物質、水などを用いることができる。この中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノンなどの複素環化合物、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物が特に好ましい。

【0063】本発明の電解質のゲル化は、ゲル化剤、電解質、溶媒を混合し、加熱溶解して等方性溶液とした後、キャスト法、塗布法、浸漬法、含浸法などにより色素を担持した電極上にゾル状の電解質層を形成し、その後冷却することによってゲル化させる方法によって製造することが好ましい。

【0064】塗布法によってゲル電解質を形成する場合、ゲル化剤、溶媒、電解質からなる塗布溶液にレベリング剤等の塗布性改良剤などの添加剤を添加し調整し、加熱溶解した均一溶液をスピンコート法、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、或いは、米国特許第2681294号記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法、または米国特許第2761418号、同3508947号、同2761791号記載の多層同時塗布方法等の方法により塗布し、その後冷却してゲル電解質を形成することができる。加熱温度は色素の耐熱温度等により適当に選択されるが、好ましくは10℃以上150℃以下である。電解質にヨウ素など還元状態の化合物を導入する場合、ゲル電解質の形成後、例えばゲル電解質を含むサンプルをヨウ素など還元状態の化合物と共に密閉容器内に置き、ゲル電解質中に拡散させる手法等により導入することができる。また、ヨウ素など還元状態の化合物は対向電極に塗布あるいは蒸着する方法により素子中に導入することもできる。

【0065】対向電極は、光電変換素子を光電気化学電池としたとき、光電気化学電池の正極として働くものである。対向電極は通常前述の導電性支持体と同義であるが、強度が十分に保たれるような構成では支持体は必ずしも必要でない。ただし、支持体を有する方が密閉性の点で有利である。感光層に光が到達するためには、前述の導電性支持体と対向電極の少なくとも一方は実質的に透明でなければならない。本発明の光再生型光電気化学電池においては、導電性支持体が透明であって太陽光を支持体側から入射させるのが好ましい。この場合対向電

極は光を反射する性質を有することがさらに好ましい。

【0066】光再生型光電気化学電池の対向電極としては金属もしくは導電性の酸化物を蒸着したガラス、またはプラスチックを使用でき、また、金属薄膜を5μm以下、好ましくは5nm〜3μmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成して作成することもできる。本発明では白金を蒸着したガラスもしくは蒸着やスパッタリングによって形成した金属薄膜を対向電極とすることが好ましい。感光層は目的に応じて設計され単層構成でも多層構成でもよい。一層の感光層中の色素は一種類でも多種の混合でもよい。また、本発明の光再生型光電気化学電池では構成物の酸化劣化を防止するために電池の側面をポリマーや接着剤等で密封してもよい。

【0067】このようにして得られる光電気化学電池の特性は、AM1.5Gで100mW/cm<sup>2</sup>のとき、開放電圧0.01〜3V、短絡電流密度0.001〜20mA/cm<sup>2</sup>、形状因子0.1〜0.99、変換効率0.001〜25%である。

【0068】

【実施例】以下に、本発明の色素増感光電変換素子および光再生型光電気化学電池の作成方法について実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。さらに、本発明の効果を確認するために比較例とともに示す。

【実施例1】

#### 1. 二酸化チタン分散液の調製

内側をテフロンコーティングした内容積200mlのステンレス製ベッセルに二酸化チタン（日本アエロジル社 Degussa P-25）15g、水45g、分散剤（アルドリッチ社製、Triton X-100）1g、直径0.5mmのジルコニアビーズ（ニッカトー社製）30gを入れ、サンドグライNDERミル（アイメックス社製）を用いて1500rpmにて2時間分散した。分散物からジルコニアビーズをろ過して除いた。この場合の二酸化チタンの平均粒径は2.5μmであった。このときの粒径はMALVERN社製マスターサイザーにて測定したものである。

【0069】2. 色素を吸着したTiO<sub>2</sub>電極（電極A）の作成

フッ素をドーパした酸化スズをコーティングした導電性ガラス（旭硝子製TCOガラス-Uを20mm×20mmの大きさに切断加工したもの）の導電面側にガラス棒を用いて上記の分散液を塗布した。この際導電面側の一部（端から3mm）に粘着テープを張ってスペーサーとし、粘着テープが両端に来るようにガラスを並べて一度に8枚ずつ塗布した。塗布後、粘着テープを剥離し、室温で1日間風乾した。次に、このガラスを電気炉（ヤマト科学製マッフル炉FP-32型）に入れ、450℃にて30分間焼成した。ガラスを取り出し冷却した後、表2に示す

本発明の色素のエタノール溶液 ( $3 \times 10^{-4}$  モル/リットル) に3時間浸漬した。色素の染着したガラスを4-tert-ブチルピリジンに15分間浸漬した後、エタノールで洗浄し自然乾燥させた。このようにして得られる感光層の厚さは  $10 \mu\text{m}$  であり、半導体微粒子の塗布量は  $20 \text{ g/m}^2$  とした。色素の塗布量は、色素の種類に応じ、適宜  $0.1 \sim 10 \text{ mモル/m}^2$  の範囲から選択した。なお、導電性ガラスの表面抵抗は約  $30 \Omega/\text{cm}^2$  であった。

【0070】3. ゲル電解質を含有する光再生型光電気化学電池の作成

表2記載の各組成物を  $80^\circ\text{C}$  で1時間加熱して等方性溶液とした後、白金を蒸着した対向電極とサンドイッチされ\*

10

\*た色素担持  $\text{TiO}_2$  電極中に浸透圧を用い導入した。この電極はこの後室温まで冷却して、電解質層をゲル化し、光再生型光電気化学電池を得た。この工程を色素と電解質組成物の組み合わせを表2に記載されているように変更して行った。本実施例により、図1に示したとおり、導電性ガラス1 (ガラス上に導電剤層2が設けられたもの)、 $\text{TiO}_2$  電極3、色素層4、ゲル電解質層5、白金層6およびガラス7が順に積層された光電気化学電池が作成された。

【0071】

【表2】

No.	色素	オイル ゲル化剤	ゲル電解質濃度 (g/L)	支持電解質	支持電解質濃度 (mol/L)	溶媒 (体積比)
1	R-1	O-2	32	LiI	0.3	NMO
2	(5)	O-5	45	LiI	0.6	PC/NMO=1/1
3	(8)	O-9	26	LiI	0.3	NMO/DME=1/1
4	(11)	O-11	70	LiI	0.4	NMO/EC=1/1
5	R-1	O-15	46	LiI	0.6	AN/NMO=7/3
6	R-1	O-15	24	( $\text{C}_6\text{H}_7$ ) <sub>4</sub> NI	0.5	AN/NMO=8/2
7	R-5	O-16	15	LiI	0.5	AN/NMO=8/2
8	(14)	O-17	20	( $\text{C}_6\text{H}_7$ ) <sub>4</sub> NI	0.5	AN/NMO=9/1
9	(82)	O-21	18	LiI	0.5	AN/NMO=8/2
10	R-1	O-24	30	LiI	0.5	AN/NMO=9/1
11	R-5	O-15	23	MHI <sub>m</sub>	0.5	AN/NMO=8/2
12	R-1	O-17	44	LiI	0.7	NMO
13	(87)	O-16	20	LiI	0.5	AN/NMO=8/2
14	(R-8)	O-28	22	( $\text{C}_6\text{H}_7$ ) <sub>4</sub> NI	0.5	NMO/EC=1/1
15	R-9	O-29	30	LiI	0.5	AN/NMO=9/1
16	(90)	O-16	32	LiI	0.5	AN/NMO=8/2
17	(93)	O-28	24	LiI	0.1	PC/NMO=1/1
18	(104)	O-15	25	KI	0.5	AN/NMO=9/1
19	(105)	O-16	20	LiI	0.5	NMO
20	(106)	O-29	26	LiI	0.5	AN/NMO=8/2
21	(107)	O-31	30	MHI <sub>m</sub>	0.8	AN/NMO=9/1
22	(110)	O-16	20	LiI	0.5	AN/NMO=8/2
23	(132)	O-15	22	( $\text{C}_6\text{H}_7$ ) <sub>4</sub> NI	0.5	AN/NMO=8/2
24	(10)	O-32	24	( $\text{C}_6\text{H}_7$ ) <sub>4</sub> NI	0.5	AN/NMO=8/2
25	(13)	O-33	31	LiI	0.5	AN/NMO=8/2
26	R-1	O-28	20	LiI	0.5	PC/DME=1/1
27	(34)	O-16	24	LiI	0.7	AN/NMO=8/2
28	R-1	O-29	20	( $\text{C}_6\text{H}_7$ ) <sub>4</sub> NI	0.5	AN/NMO=9/1
29	R-5	O-28	28	LiI	0.6	AN/NMO=8/2
30	R-1	O-29	34	LiI	0.5	NMO

【0072】NMO: 3-メチル-2-オキサゾリジノン、PC: プロピレンカーボネート、EC: エチレンカーボネート、DME: ジメトキシエタン、AN: アセトニトリル、MHI<sub>m</sub>: 1-メチル-3-ヘキシルイミダゾリウムのヨウ素塩

【0073】4. 光電変換効率の測定

500Wのキセノンランプ (ウシオ製) の光をAM1.5 フィルター (Oriental社製) およびシャープカットフ※50

※フィルター (Kenko L-42) を通すことにより紫外線を含まない模擬太陽光を発生させた。この光の強度は  $86 \text{ mW/cm}^2$  であった。本発明の光電変換素子の導電性ガラスと白金蒸着ガラスにそれぞれ、ワニ口クリップを接続し、模擬太陽光を照射し、発生した電気を電流電圧測定装置 (ケースレーSMU238型) にて測定した。これにより求められた太陽電池の開放電圧 (Voc)、短絡電

流密度( $J_{sc}$ )、形状因子(FF)、および変換効率( $\eta$ )と120時間連続照射後の短絡電流密度および短絡電流密度の低下率を一括して表3に記載した。

【0074】〔比較例1〕比較用光電気化学電池A  
前述の実施例で作製した色増感されたTiO<sub>2</sub>電極基板(電極A; 2cm×2cm)をこれと同じ大きさの白金蒸着ガラスと重ねあわせた(図1参照)。次に、両ガラスの隙間に毛細管現象を利用して電解液(アセトニトリルと3-メチル-2-オキサゾリジノンの体積比90対10の混合物を溶媒とした沃素0.05モル/リットル、ヨウ化リチウム0.5モル/リットルの溶液)を染み込ませて比較用光電気化学電池Aを作製した。

【0075】〔比較例2〕比較用光電気化学電池B  
前述の実施例と同様に色増感されたTiO<sub>2</sub>電極基板(電極A; 2cm×2cm)上に、ヘキサエチレングリコールメタクリル酸エステル(日本油脂化学社製ブレンマーPE350)1gと、エチレングリコール1gと、重合開始\*

\*剤として、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(日本チバガイギー社製 グロキユア1173)20mgを含有した混合溶液に、ヨウ化リチウム500mgを溶解し10分間真空脱気して、塗布した。次に、前記の混合溶液を塗布した多孔性物質を減圧下に置くことで、多孔性物質中の気泡を除きモノマーの浸透を促した後、紫外光照射により重合して高分子化合物の均一なゲルを多孔性物質の細孔内に存在させた。このようにして得られた物質をヨウ素雰囲気下に、30分間曝して高分子化合物中にヨウ素を拡散させて比較用光電気化学電池Bを得た

これらの比較用電池についても、上記実施例と同様の測定を行い短絡電流密度の低下率等を求めた。その結果を表3に示した。

【0076】

【表3】

No.	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	FF	$\eta$ (%)	120hrs 後 $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	低下率 (%)
1	8.9	0.60	0.46	2.86	7.6	15
2	2.6	0.65	0.60	1.18	2.3	13
3	2.8	0.70	0.54	1.23	2.3	18
4	2.6	0.62	0.62	1.16	2.4	8
5	10.1	0.75	0.48	4.23	9.5	6
6	9.8	0.72	0.46	3.77	9.5	3
7	10.5	0.68	0.59	4.90	8.8	16
8	2.6	0.64	0.53	1.03	2.2	15
9	3.3	0.68	0.50	1.30	2.7	17
10	8.6	0.62	0.49	3.04	7.2	16
11	11.2	0.58	0.61	4.61	9.9	12
12	8.3	0.66	0.60	3.82	6.8	18
13	3.4	0.53	0.58	1.22	2.9	16
14	2.3	0.70	0.55	1.03	2.0	15
15	7.8	0.69	0.56	3.50	6.7	14
16	8.6	0.63	0.57	3.59	7.1	18
17	9.2	0.69	0.52	3.84	8.6	6
18	4.6	0.70	0.56	2.10	4.0	14
19	4.2	0.72	0.50	1.76	3.5	16
20	3.8	0.63	0.48	1.34	3.2	17
21	4.1	0.68	0.50	1.62	3.5	15
22	2.4	0.69	0.68	1.12	2.2	9
23	2.9	0.72	0.54	1.31	2.6	11
24	2.7	0.62	0.53	1.03	2.1	23
25	2.8	0.63	0.54	1.11	2.3	19
26	8.5	0.70	0.56	3.87	7.1	16
27	2.9	0.60	0.52	1.05	2.5	13
28	7.4	0.68	0.59	3.45	6.5	12
29	10.6	0.70	0.56	4.83	9.4	11
30	9.6	0.68	0.51	3.87	7.9	18
比較用太陽電池 A	9.9	0.60	0.43	2.97	2.2	78
比較用太陽電池 B	1.53	0.35	0.50	0.31	1.0	34

$J_{sc}$ : 短絡電流密度、Voc: 開放電圧、FF: 形状因子、 $\eta$ : 変換効率

【0077】比較用光電気化学電池Aと比べ本発明の実施例では光電変換特性の劣化が少ないことが明らかである。また比較用光電気化学電池Bと比べ本発明の実施例では短絡電流密度が大きく、光電変換特性に優れていることが明らかである。

【0078】

【発明の効果】本発明により光電変換特性に優れ、経時での特性劣化が少ない光電変換素子が得られた。

※【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で作成した光電気化学電池の層構成を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 導電性ガラス
- 2 導電剤層
- 3 TiO<sub>2</sub>電極
- 4 色素層

(39)

特開平11-185836

75

76

5 ゲル電解質層  
6 白金層

7 ガラス

【図1】

